

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6785242号
(P6785242)

(45) 発行日 令和2年11月18日(2020.11.18)

(24) 登録日 令和2年10月28日(2020.10.28)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8L 5/00	(2006.01)	CO8L 5/00
CO8L 23/04	(2006.01)	CO8L 23/04
CO8L 23/10	(2006.01)	CO8L 23/10
CO8L 67/04	(2006.01)	CO8L 67/04

請求項の数 16 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-551573 (P2017-551573)
 (86) (22) 出願日 平成27年12月17日(2015.12.17)
 (65) 公表番号 特表2018-501396 (P2018-501396A)
 (43) 公表日 平成30年1月18日(2018.1.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/066317
 (87) 国際公開番号 W02016/106068
 (87) 国際公開日 平成28年6月30日(2016.6.30)
 審査請求日 平成30年12月10日(2018.12.10)
 (31) 優先権主張番号 62/095,429
 (32) 優先日 平成26年12月22日(2014.12.22)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)

(73) 特許権者 519307218
 デュポン・インダストリアル・バイオサイ
 エンシーズ・ユーエスエイ・エルエルシー
 アメリカ合衆国デラウェア州19805.
 ウィルミントン. センター・ロード974
 . ビー・オー・ボックス2915. チェス
 トナット・ラン・プラザ
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸
 (72) 発明者 ナットネール・ベハプトゥ
 アメリカ合衆国デラウェア州19801.
 ウィルミントン. クリスティーナ・ランデ
 イング・ドライブ150

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアルファ-1, 3-グルカンを含むポリマーブレンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマーブレンド組成物であって、
 (a) 1 ~ 99 重量%のポリマーと、
 (b) 1 ~ 75 重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンと
 を含む、

前記ポリマーが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンコポリマー、ポリビニルブチレート、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリエーテル熱可塑性エラストマー、ポリエステル、ポリエーテルエステル、エチレンビニルアルコールコポリマー、デンブンまたはそれらの組み合わせである、
 ポリマーブレンド組成物。

【請求項2】

前記ポリマーブレンド組成物の引張強さが前記ポリマーの引張強さと比較して10% ~ 100%だけ増大する、請求項1に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項3】

前記ポリマーブレンド組成物の引張弾性率が前記ポリマーの引張弾性率と比較して10% ~ 400%だけ増大する、請求項1に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項4】

前記ポリマーブレンド組成物の酸素透過率が前記ポリマーの酸素透過率と比較して10% ~ 100%未満だけ低減する、請求項1に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項 5】

前記組成物が、顔料、界面活性剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、分散剤、難燃剤、抗菌剤または可塑剤から選択される1種または複数種の添加剤をさらに含む、請求項1に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項 6】

前記ポリエステルが、ポリ乳酸である、請求項1または5に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項 7】

(a) 75 ~ 95 重量%のポリエチレンと、(b) 5 ~ 25 重量%のポリアルファ - 1, 3 - グルカンとを含む、請求項1または5に記載のポリマーブレンド組成物。

10

【請求項 8】

(a) 35 ~ 95 重量%のポリプロピレンと、(b) 5 ~ 65 重量%のポリアルファ - 1, 3 - グルカンとを含む、請求項1または5に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項 9】

(a) 55 ~ 95 重量%のポリ乳酸と、(b) 5 ~ 35 重量%のポリアルファ - 1, 3 - グルカンとを含む、請求項1または5に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項 10】

(a) 45 ~ 95 重量%のポリビニルアルコールと、(b) 5 ~ 55 重量%のポリアルファ - 1, 3 - グルカンとを含む、請求項1または5に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項 11】

(a) 85 ~ 95 重量%のデンプンと、(b) 5 ~ 15 重量%のポリアルファ - 1, 3 - グルカンとを含む、請求項1または5に記載のポリマーブレンド組成物。

20

【請求項 12】

(a) 60 ~ 95 重量%のエチレン/メタクリル酸コポリマーと、(b) 5 ~ 40 重量%のポリアルファ - 1, 3 - グルカンとを含む、請求項1または5に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項 13】

(a) 65 ~ 95 重量%のポリアミドと、(b) 5 ~ 35 重量%のポリアルファ - 1, 3 - グルカンとを含む、請求項1または5に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項 14】

(a) 55 ~ 95 重量%のポリエーテルエステルと、(b) 5 ~ 45 重量%のポリアルファ - 1, 3 - グルカンとを含む、請求項1または5に記載のポリマーブレンド組成物。

30

【請求項 15】

(a) 65 ~ 95 重量%のポリエステルと、(b) 5 ~ 35 重量%のポリアルファ - 1, 3 - グルカンとを含む、請求項1または5に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項 16】

前記ポリマーが、ポリビニルアルコールである、請求項1または5に記載のポリマーブレンド組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本出願は、2014年12月22日付けで出願された米国仮特許出願第62/095429号明細書の利益を主張するものであり、その出願の全体が参照により本明細書に援用される。

【0002】

本開示は、充填されたポリマーの分野である。具体的には、本開示は、ポリアルファ - 1, 3 - グルカンとブレンドしたポリマーを用いるポリマーブレンド組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

微生物または植物宿主の酵素合成または遺伝子工学を用いて新規な構造の多糖を見出す

50

ことへの要求を背景として、研究者らは、生物分解性であり、かつ再生可能な資源系原料から経済的に得ることができる多糖を発見してきた。このような多糖の1つは、ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンであり、アルファ - 1 , 3 - グリコシド結合を備えることを特徴とするグルカンポリマーである。このポリマーは、スクロースの水溶液をストレプトコッカス・サリバリウス (*Streptococcus salivarius*) (非特許文献1) から単離したグルコシルトランスフェラーゼ酵素と接触させることにより、単離されてきた。ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンから調製したフィルムは、150 までの温度に耐性があり、ベータ - 1 , 4 - 結合型多糖 (非特許文献2) から得られるポリマーを超える利点を提供する。

【0004】

10

特許文献1は、ヘキソース単位を含む多糖繊維であって、ポリマー内のヘキソース単位の少なくとも50%が、*S. salivarius* gtfJ 酵素を用いて、アルファ - 1 , 3 - グリコシド結合によって結合している多糖繊維の調製を開示した。この酵素は、ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンおよびフルクトースを最終生成物として生成する重合反応においてスクロースを基質として利用する (Simpson et al., 1995)。開示されたポリマーが、臨界濃度を超過して溶媒中または溶媒を含む混合液中に溶解されている場合、そのポリマーは、液晶溶液を形成した。この溶液から、織物で使用するのにきわめて好適な連続的で強く、綿のような繊維が紡糸され、使用された。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第7,000,000号明細書

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Simpson et al., *Microbiology* 141: 1451 - 1460, 1995

【非特許文献2】Ogawa et al., *Fiber Differentiation Methods* 47: 353 - 362, 1980

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ポリマーとブレンドされてポリマーブレンドの引張弾性率を増大できる生物分解性のポリマー添加剤が、必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

第一実施形態において、本開示は、ポリマーブレンド組成物であって、(a) 約1 ~ 約99重量%のポリマーと、(b) 約1 ~ 約75重量%のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含むポリマーブレンド組成物に関する。

【0009】

40

第二実施形態において、ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンコポリマー、ポリビニルブチレート、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリエーテル熱可塑性エラストマー、ポリエステル、ポリエーテルエステル、エチレンビニルアルコールコポリマー、デンプンまたはそれらの組み合わせである。

【0010】

第三実施形態において、ポリマーは、引張強さを有し、ポリマーブレンド組成物は、引張強さを有し、ポリマーブレンド組成物の引張強さは、ポリマーの引張強さと比較して約10% ~ 約100%だけ増大する。

【0011】

第四実施形態において、ポリマーは、引張弾性率を有し、ポリマーブレンド組成物は、

50

引張弾性率を有し、ポリマーブレンド組成物の引張弾性率は、ポリマーの引張弾性率と比較して約10%～約400%だけ増大する。

【0012】

第五実施形態において、ポリマーは、酸素透過率を有し、ポリマーブレンド組成物は、酸素透過率を有し、ポリマーブレンド組成物の酸素透過率は、ポリマーの酸素透過率と比較して約10%～100%未満だけ低減する。

【0013】

他の実施形態において、本開示は、ポリマーブレンド組成物であって、ポリマーブレンド組成物の引張強さがポリマーの引張強さと比較して10%～100%だけ増大する、ポリマーブレンド組成物に関する。

10

【0014】

他の実施形態において、本開示は、ポリマーブレンド組成物であって、ポリマーブレンド組成物の引張弾性率がポリマーの引張弾性率と比較して10%～400%だけ増大する、ポリマーブレンド組成物に関する。

【0015】

なおさらなる実施形態において、ポリマーブレンド組成物の引張弾性率、引張強さおよび/または引張強さと引張弾性率との両方が、ポリマーと比較した場合に両方とも増大する。

【0016】

他の実施形態において、本開示は、ポリマーブレンド組成物であって、ポリマーブレンド組成物の酸素透過率がポリマーの酸素透過率の10%～100%未満だけ低減する、ポリマーブレンド組成物に関する。

20

【発明を実施するための形態】

【0017】

本明細書に引用される全ての特許文献および非特許文献の開示は、その全体が参照により本明細書に援用される。

【0018】

本明細書において使用される用語「実施形態」または「開示」は、限定されることを意味するものではなく、請求項で定義されるまたは本明細書に記載される実施形態のいずれかに一般的に適用される。これらの用語は、本明細書において交換可能に使用される。

30

【0019】

明記されない限り、本明細書において使用される用語「1つの(a)」および「1つの(an)」は、1つまたは複数の(すなわち、少なくとも1つの)参照される特徴を包含することを意図する。

【0020】

当業者であれば、以下の詳細な説明を読むことにより、本開示の特徴および利点をさらに容易に理解するであろう。本開示の特定の特徴は、明確にするために、別々の実施形態に関連して上述され、また以下に記載されるが、単一の要素において組み合わせても提供できることを理解されたい。反対に、本開示の様々な特徴は、簡潔にするために、単一の実施形態に関連して記載されているが、個々にでも、任意の下位の組み合わせ(sub-combination)においてでも提供されてよい。さらに、文脈上特に明記されない限り、単数形を示す言葉は複数形も含む(例えば、「1つの(a)」および「1つの(an)」は、1つでも複数でも指すことができる)。

40

【0021】

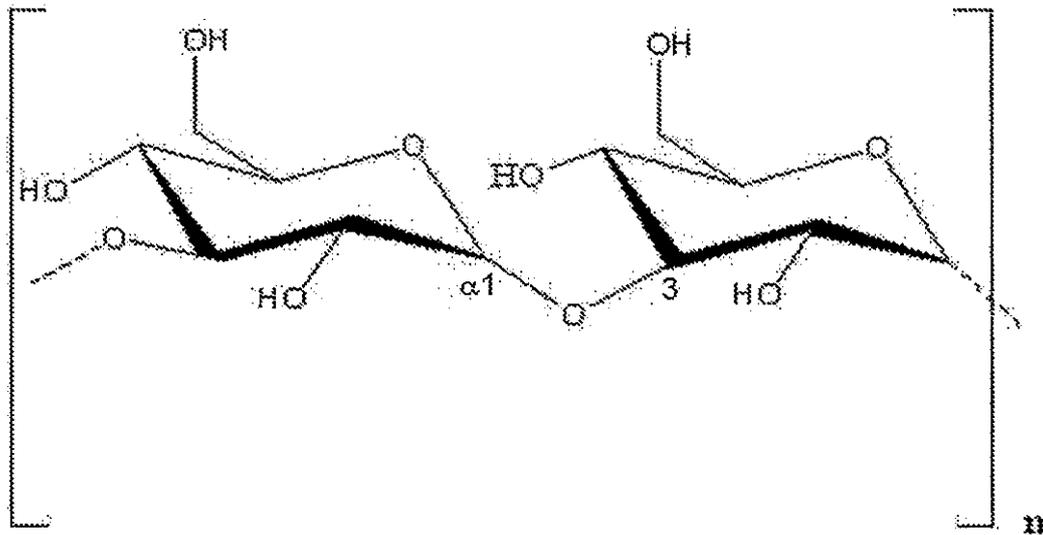
本出願に明記される様々な範囲の数値の使用は、特に明確に断らない限り、記載範囲内の最小値と最大値との両方とも用語「約」に続くかのように近似値として記載される。この方法において、記載範囲の上下に僅かな差を用いて、範囲内の値と実質的に同じ結果を実現できる。同様に、これらの範囲の開示は、最小値と最大値との間のそれぞれの値および全ての値を含む連続範囲とするものである。

【0022】

50

用語「ポリアルファ - 1 , 3 - グルカン」、「アルファ - 1 , 3 - グルカンポリマー」および「グルカンポリマー」は、本明細書において交換可能に使用される。ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンは、グリコシド結合により一緒に結合されるグルコースモノマー単位を含むポリマーであり、少なくとも約 50 % のグリコシド結合がアルファ - 1 , 3 - グリコシド結合である。ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンは多糖類系である。ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンの 1 , 3 - 結合は、以下のように例示できる。

【化 1】



【 0 0 2 3 】

ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンは、化学的方法を用いて調製できる。別の方法として、ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンは、ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンを産生する真菌類等の種々の生物からポリアルファ - 1 , 3 - グルカンを抽出して調製できる。さらに別の方法として、ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンは、例えば、米国特許第 7 , 0 0 0 , 0 0 0 号明細書、ならびに米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 2 4 4 2 8 8 号明細書および米 30
 国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 2 4 4 2 8 7 号明細書（それらの全ては、参照により本明細書に援用される）に記載されるように 1 種または複数種のグルコシルトランスフェラーゼ（g t f）酵素（例えば、g t f J）を用いて、スクロースから酵素によって生成できる。特定の実施形態において、グルカンポリマーのヒドロキシル基は化学修飾されていない。

【 0 0 2 4 】

アルファ - 1 , 3 である、ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンのグルコースモノマー単位のグリコシド結合の百分率は、50 % 以上、60 % 以上、70 % 以上、80 % 以上、90 % 以上、95 % 以上、96 % 以上、97 % 以上、98 % 以上、99 % 以上、または 100 % 以上（または 50 % ~ 100 % の任意の整数値）である。このような実施形態において、したがって、ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンは、50 % 以下、40 % 以下、30 % 以下、20 % 以下、10 % 以下、5 % 以下、4 % 以下、3 % 以下、2 % 以下、1 % 以下、または 0 % 以下の（または 0 % ~ 50 % の任意の整数値）の、アルファ - 1 , 3 でないグリコシド結合を有する。 40

【 0 0 2 5 】

用語「グリコシド結合（glycosidic linkage）」および「グリコシド結合（glycosidic bond）」は、本明細書において交換可能に使用され、炭水化物（糖）分子を別の炭水化物等の別の基に結合させる共有結合のタイプを指す。本明細書において使用される用語「アルファ - 1 , 3 - グリコシド結合」は、アルファ - D - グルコース分子を、隣接するアルファ - D グルコース環の 1 位および 3 位の炭素を介 50

して互いに結合させる共有結合のタイプを指す。この結合は、上述のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンの構造において例示される。本明細書において、「アルファ - D - グルコース」は、「グルコース」と呼ばれることになる。

【 0 0 2 6 】

用語「(メタ)アクリル」および「(メタ)アクリレート」は、それぞれアクリルおよび/またはメタクリルならびにアクリレートおよび/またはメタアクリレートを意味する。

【 0 0 2 7 】

用語「エチレン/(メタ)アクリル酸コポリマーの塩」は、カルボン酸官能基の少なくとも1部が1個または複数個のカチオンで中和されている、エチレンと(メタ)アクリル酸モノマーとを両方含むコポリマーを意味する。好適なカチオンは、1種または複数種の金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンまたはそれらの組み合わせであり得る。

【 0 0 2 8 】

本明細書において使用される用語「ポリマーブレンド」は、2種以上のポリマーを含む組成物を指す。幾つかの実施形態では、ポリマーブレンドは、均質ブレンドであり得る。他の実施形態では、ポリマーブレンドは、不均質ブレンドであってよく、1種のポリマーは、連続相内に分散した第二ポリマーと連続相を形成する。ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンは、連続相であってよく、一方、他の実施形態では、ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンは、分散相であってよい。

【 0 0 2 9 】

用語「重量パーセント(重量%)」、「重量百分率(重量%)」および「重量 - 重量百分率(重量 - 重量%)」は、本明細書において交換可能に使用される。重量パーセントは、物質が組成物中、混合物中、溶液中に含まれる際の質量を基準とする物質の百分率を示す。

【 0 0 3 0 】

本開示は、(a)約1~約99重量%のポリマーと、(b)約1~約75重量%のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含むポリマーブレンド組成物に関し、その重量百分率は、ポリマーブレンド組成物の総重量を基準とする。ポリマーブレンド組成物は、1種または複数種の添加剤をさらに含むことができ、添加剤は、顔料、界面活性剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、分散剤、難燃剤、抗菌剤、可塑剤またはそれらの組み合わせである。幾つかの実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)約25~約99重量%のポリマーと、(b)約1~約75重量%のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとから本質的になる。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)約1~約99重量%のポリマーと、(b)約1~約75重量%のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンと、1種または複数種の添加剤とから本質的になる。重量百分率は、ポリマーブレンド組成物の総重量に基づく。

【 0 0 3 1 】

他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)25~99重量%のポリマーと、(b)1~75重量%のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含むことができる。なおさらなる実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)40~95重量%のポリマーと、(b)5~60重量%のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含むことができる。ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンコポリマー、ポリビニルブチレート、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリエーテル熱可塑性エラストマー、ポリエステル、ポリエーテルエステル、エチレンビニルアルコールコポリマー、デンブンまたはそれらの組み合わせであり得る。

【 0 0 3 2 】

エチレンコポリマーは、エチレン/オレフィンコポリマー、エチレン/(メタ)アクリル酸コポリマー、エチレン/(メタ)アクリル酸コポリマーの塩、エチレン/(メタ)アクリレートコポリマーまたはそれらの組み合わせであり得る。ポリエステルは、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレ

10

20

30

40

50

フタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートまたはそれらの組み合わせであり得る。好適なポリエーテルエステルとしては、例えば、ポリアルキレングリコール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリブチレングリコールまたはそれらの組み合わせと共に、テレフタル酸および/またはイソフタル酸を含むコポリマーを挙げることができる。他の好適なポリエーテルエステルとしては、400~6,000の範囲の数平均分子量を有するポリアルキレングリコールと、62~250の範囲の分子量を有するアルキレングリコール、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,4-プロピレングリコールまたはそれらの組み合わせとの両方の組み合わせと共に、テレフタル酸および/またはイソフタル酸からの繰返し単位を有するポリエーテルエステルを挙げることができる。Dupontから入手可能なHYTREL(登録商標)熱可塑性エラストマーは、市販のポリエーテルエステルの例である。ポリアミドは、ナイロン6、ナイロン10、ナイロン12、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン6,12、それらのナイロンのブレンドであり得る。

【0033】

幾つかの実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)75~95重量%のポリエチレンと、(b)5~25重量%のポリアルファ-1,3-グルカンとを含む。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)35~95重量%のポリプロピレンと、(b)5~65重量%のポリアルファ-1,3-グルカンとを含む。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)55~95重量%のポリ乳酸と、(b)5~35重量%のポリアルファ-1,3-グルカンとを含む。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)45~95重量%のポリビニルアルコールと、(b)5~55重量%のポリアルファ-1,3-グルカンとを含む。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)85~95重量%のデンプンと、(b)5~15重量%のポリアルファ-1,3-グルカンとを含む。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)60~95重量%のエチレン/メタクリル酸コポリマーと、(b)5~40重量%のポリアルファ-1,3-グルカンとを含む。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)65~95重量%のポリアミドと、(b)5~35重量%のポリアルファ-1,3-グルカンとを含む。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)55~95重量%のポリエーテルエステルと、(b)5~45重量%のポリアルファ-1,3-グルカンとを含む。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)65~95重量%のポリエステルと、(b)5~35重量%のポリアルファ-1,3-グルカンとを含む。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、(a)95~60重量%のエチレンビニルアルコールコポリマーと、5~40重量%のポリアルファ-1,3-グルカンとを含む。重量百分率は、組成物の総重量に基づく。

【0034】

ポリマーブレンド組成物は、当業者に周知の様々な方法を用いて調製してよい。例えば、ポリマーブレンド組成物を溶液中でブレンドした後、溶媒の少なくとも1部を除去してもよい。少なくとも1部の溶媒を除去するステップは、周囲温度、雰囲気圧力、減圧、昇温、または減圧と昇温との組み合わせで実施できる。さらなる実施形態では、溶媒は、噴霧乾燥プロセスを用いて除去できる。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、溶融ブレンドにより形成してよい。別の実施形態では、ポリマーブレンド組成物は、これらの方法のうちの1つまたは複数の組み合わせを用いて、例えば、溶液中でブレンドした後、溶融ブレンドを用いて形成してよい。

【0035】

ポリマーブレンド組成物は、ポリマーの特定の特性を改善するのに有用であり得る。例えば、ポリマーは、引張強さを有し、ポリマーブレンド組成物は、引張強さを有し、ポリマーブレンド組成物の引張強さは、ポリマーの引張強さと比較して約10%~約100%だけ増大する。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物の引張強さは、ポリマーの引張強さと比較して増大する。尚さらなる実施形態では、ポリマーブレンド組成物の引張強

10

20

30

40

50

さは、ポリマーの引張強さと比較して10%～100%だけ増大する。各場合では、ポリマーブレンド組成物の引張強さおよびポリマーの引張強さは、当業者に周知の方法により求めることができる。本開示における引張強さおよび引張弾性率は、ASTM D638-03に準拠してまたはASTM D882により、INSTRUMENT INSTRONモデル1123を用いて求めた。

【0036】

幾つかの実施形態では、ポリマーは、引張弾性率を有し、ポリマーブレンド組成物は、引張弾性率を有し、ポリマーブレンド組成物の引張弾性率は、ポリマーの引張弾性率と比較して約10%～約400%だけ増大する。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物の引張弾性率は、ポリマーの引張弾性率と比較して10%～400%だけ増大する。

10

【0037】

幾つかの実施形態では、ポリマーは、酸素透過率を有し、ポリマーブレンド組成物は、酸素透過率を有し、ポリマーブレンド組成物の酸素透過率は、ポリマーの酸素透過率と比較して約10%～100%未満だけ低減する。他の実施形態では、ポリマーブレンド組成物の酸素透過率は、ポリマーと比較して10%～100%だけ低減する。本開示では、Moccon, Inc. Minneapolis, Minnesotaから入手可能なOX-TRAN(登録商標)モデル2/21試験システムを用いて、ASTM D3985-05またはASTM F1927-07に準拠して酸素透過率を求めた。

【0038】

ポリマーブレンド組成物は、フィルムおよび/または多層複合フィルムを作製するのに使用してよい。このようなフィルムは、例えば、包装体用途に使用してよい。特定の実施形態では、ポリマーブレンド組成物を2枚のポリマーフィルムの間に挟んで、バリア構造を作製してもよい。

20

【0039】

本明細書に開示される実施形態の非限定の例として以下が挙げられる。

【0040】

1. ポリマーブレンド組成物であって、
(a) 約1～約99重量%のポリマーと、
(b) 約1～約75重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンと
を含むポリマーブレンド組成物。

30

【0041】

2. ポリマーが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンコポリマー、ポリビニルブチレート、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリエーテル熱可塑性エラストマー、ポリエステル、ポリエーテルエステル、エチレンビニルアルコールコポリマー、デンプンまたはそれらの組み合わせである、実施形態1に記載のポリマーブレンド組成物。

【0042】

3. ポリマーブレンド組成物の引張強さがポリマーの引張強さと比較して10%～100%だけ増大する、実施形態1または2のいずれか1つに記載のポリマーブレンド組成物。

40

【0043】

4. ポリマーブレンド組成物の引張弾性率がポリマーの引張強度と比較して10%～400%だけ増大する、実施形態1～3のいずれか1つに記載のポリマーブレンド組成物。

【0044】

5. ポリマーブレンド組成物の酸素透過率がポリマーの酸素透過率の10%～100%未満だけ低減する、実施形態1～4のいずれかに1つに記載のポリマーブレンド組成物。

【0045】

6. 1種または複数種の添加剤をさらに含み、添加剤が、顔料、界面活性剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、分散剤、難燃剤、抗菌剤、可塑剤またはそれらの組み合わせである、実施形態1～5のいずれかに1つに記載のポリマーブレンド組成物。

50

【 0 0 4 6 】

7 . (a) 7 5 ~ 9 5 重量 % のポリエチレンと、 (b) 5 ~ 2 5 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれかに 1 つに記載のポリマーブレンド組成物。

【 0 0 4 7 】

8 . (a) 3 5 ~ 9 5 重量 % のポリプロピレンと、 (b) 5 ~ 6 5 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれかに 1 つに記載のポリマーブレンド組成物。

【 0 0 4 8 】

9 . (a) 5 5 ~ 9 5 重量 % のポリ乳酸と、 (b) 5 ~ 3 5 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれかに 1 つに記載のポリマーブレンド組成物。

10

【 0 0 4 9 】

1 0 . (a) 4 5 ~ 9 5 重量 % のポリビニルアルコールと、 (b) 5 ~ 5 5 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれかに 1 つに記載のポリマーブレンド組成物。

【 0 0 5 0 】

1 1 . (a) 8 5 ~ 9 5 重量 % のデンプンと、 (b) 5 ~ 1 5 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれかに 1 つに記載のポリマーブレンド組成物。

20

【 0 0 5 1 】

1 2 . (a) 6 0 ~ 9 5 重量 % のエチレン / メタクリル酸コポリマーと、 (b) 5 ~ 4 0 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれかに 1 つに記載のポリマーブレンド組成物。

【 0 0 5 2 】

1 3 . (a) 6 5 ~ 9 5 重量 % のポリアミドと、 (b) 5 ~ 3 5 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれかに 1 つに記載のポリマーブレンド組成物。

【 0 0 5 3 】

1 4 . (a) 5 5 ~ 9 5 重量 % のポリエーテルエステルと、 (b) 5 ~ 4 5 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれかに 1 つに記載のポリマーブレンド組成物。

30

【 0 0 5 4 】

1 5 . (a) 6 5 ~ 9 5 重量 % のポリエステルと、 (b) 5 ~ 3 5 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれかに 1 つに記載のポリマーブレンド組成物。

【 0 0 5 5 】

1 6 . (a) 9 5 ~ 6 0 重量 % のエチレンビニルアルコールコポリマーと、 5 ~ 4 0 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンとを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれかに 1 つに記載のポリマーブレンド組成物。

40

【 0 0 5 6 】

試験方法

I n s t r u - M e t C o r p o r a t i o n , U n i o n , N e w J e r s e y から入手可能な I N S T R O N (商標) モデル 1 1 2 3 試験フレームを用いて、 A S T M D 6 3 8 - 0 3 または A S T M に準拠して、引張特性、例えば、引張強さおよび引張弾性率を求めた。引張試験片を実施例の項に記載するように作製した、または A R B U R G , R o c k y H i l l , C o n n e c t i c u t から入手可能なモデル 2 2 1 K 3 5 0 - 1 0 0 射出成形機を用いて成形した。

【 0 0 5 7 】

M o c o n , I n c . M i n n e a p o l i s , M i n n e s o t a から入手可能な O

50

X - T R A N (登録商標)モデル2 / 2 1試験システムを用いて、A S T M D 3 9 8 5 - 0 5 (実施例4)またはA S T M F 1 9 2 7 - 0 7 (実施例6)に準拠して、酸素透過率(O T R)および/または酸素透過度を求めた。

【実施例】

【0058】

本開示は、以下の実施例でさらに詳細に定義される。これらの実施例は、本開示の特定の好ましい態様を示しているが、例示するのみの目的で与えられていることを理解されたい。上述の考察およびこれらの実施例から、当業者であれば、本開示の本質的な特徴を確定でき、それらの趣旨および範囲から逸脱することなく、種々の変更および変形を行い、それを種々の使用および条件に適応させることができる。

10

【0059】

ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンの調製

その全体において参照により本明細書に援用されている米国特許出願公開第2013 / 0244288号明細書に記載されるg t f J酵素製剤を用いて、ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンを調製した。

【0060】

ポリマーブレンド組成物

比較例A

低密度ポリエチレン(L D P E 1 6 4 0) [0 . 9 2 3 g / c m 3、メルトフローインデックス4 . 5 g / 1 0分] (D u P o n t , W i l m i n g t o n , D E から入手可能)をそのまま使用した。引張テストストリップを調製し、試験した。表1に引張特性を列挙する。

20

【0061】

実施例1 aおよび1 b

ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンを1時間当たり2ポンド(p p h)と、比較例Aに記載する低密度ポリエチレン(L D P E)を18 p p hとを、二軸押出機(30mmのW e r n e r P f l e i d e r e r社製、9ブロック)に連続供給し混合して、ポリマーブレンド組成物を作製した。バレル温度約170、スクリュウ回転数150回転/分(r p m)の連続プロセスにおいて混合を実施した。得られたポリマーブレンド組成物は、10重量%のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンであり、実施例1 aと標識した。L D P Eとポリアルファ - 1 , 3 グルカンとの両方を押出機の後方に供給した。4 p p hのポリアルファ - 1 , 3 - グルカンを16 p p hのL D P Eと共に、実施例1 aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、20重量%のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンであり、実施例1 bと標識した。これらのポリマーブレンド組成物を引張テストストリップに成形して、試験した。表1に引張特性を列挙する。

30

【0062】

比較例B

ポリプロピレン(P P) [P R O F A X 6 3 2 3ホモポリマー、0 . 9 g / c m 3、メルトフローインデックス: 12 g / 10分] (L y o n d e l l B a s e l l P o l y m e r s から入手可能)をそのまま使用した。引張テストストリップを調製し、試験した。表1に引張特性を列挙する。

40

【0063】

実施例2 aおよび2 b

ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンを時間当たり2ポンド(p p h)と、比較例Bに記載するP Pを18 p p hとを、二軸押出機(30mm W e r n e r P f l e i d e r e r社製、9ブロック)に連続供給し混合して、ポリマーブレンド組成物を作製した。バレル温度200、スクリュウ回転数200 r p mでの連続プロセスにおいて、混合を実施した。得られたポリマーブレンド組成物、10重量%のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンを実施例2 aと標識した。P Pとポリアルファ - 1 , 3 グルカンの両方を押出機の後方に

50

供給した。6 p p h のポリアルファ - 1 , 3 - グルカン を 1 4 p p h の P P と 共 に、実 施 例 2 a で 付 与 さ れ た の と 同 様 の 条 件 を 用 い て 供 給 し て、別 の ポ リ マ ー ブ レ ン ド 組 成 物 を 作 製 し た。得 ら れ た ポ リ マ ー ブ レ ン ド 組 成 物、3 0 重 量 % の ポ リ ア ル フ ァ - 1 , 3 - グ ル カ ン を 実 施 例 2 b と 標 識 し た。こ れ ら の ポ リ マ ー ブ レ ン ド 組 成 物 を 引 張 テ ス ト ス ト リ ッ プ に 成 形 し て 試 験 し た。表 1 で 引 張 特 性 を 見 る こ と が 可 能 だ。

【 0 0 6 4 】

比 較 例 C

ポ リ 乳 酸 (P L A) [P L A 2 0 0 2 D、M n = 1 2 4 0 0 0、M w 2 4 9 0 0 0、M w / M n = 2 (N a t u r e w o r k s , L L C , B l a i r , N e b r a s k a か ら 入 手 可 能) を そ の ま ま で 使 用 し た。引 張 テ ス ト ス ト リ ッ プ を 調 製 し、試 験 し た。表 1 に 引 張 特 性 を 列 挙 す る。

【 0 0 6 5 】

実 施 例 3 a お よ び 3 b

ポ リ ア ル フ ァ - 1 , 3 - グ ル カ ン を 1 時 間 当 た り 2 ポ ン ド (p p h) と、比 較 例 C に 記 載 す る P L A を 1 8 p p h と を、二 軸 押 出 機 (3 0 m m の W e r n e r P f l e i d e r e r 社 製、9 ブ ロ ッ ク) に 連 続 供 給 し 混 合 し て、ポ リ マ ー ブ レ ン ド 組 成 物 を 作 製 し た。バ レ ル 温 度 1 8 0、ス ク リ ュ ー 回 転 数 2 0 0 r p m で の 連 続 プ ロ セ ス に お い て 混 合 を 実 施 し た。得 ら れ た ポ リ マ ー ブ レ ン ド 組 成 物、1 0 重 量 % の ポ リ ア ル フ ァ - 1 , 3 - グ ル カ ン を 実 施 例 3 a と 標 識 し た。P L A と ポ リ ア ル フ ァ - 1 , 3 グ ル カ ン と の 両 方 を 押 出 機 の 後 方 に 供 給 し た。6 p p h の ポ リ ア ル フ ァ - 1 , 3 - グ ル カ ン を 1 4 p p h の P L A と 共 に、実 施 例 3 a に 関 す る の と 同 様 の 条 件 を 用 い て 供 給 し て、別 の ポ リ マ ー ブ レ ン ド 組 成 物 を 作 製 し た。得 ら れ た ポ リ マ ー ブ レ ン ド 組 成 物、3 0 重 量 % の ポ リ ア ル フ ァ - 1 , 3 - グ ル カ ン を 実 施 例 3 b と 標 識 し た。こ れ ら の ポ リ マ ー ブ レ ン ド 組 成 物 を 引 張 テ ス ト ス ト リ ッ プ に 成 形 し て 試 験 し た。引 張 特 性 を 表 1 に 見 る こ と が 可 能 だ。

【 0 0 6 6 】

【 表 1 】

表 1

実施例	ポリマー	ポリマー (%)	グルカン (%)	引張 (MPa)	伸び (%)	弾性率 (MPa)
A	LDPE	100	0	12.7	173.7	98.1
1a	LDPE	90	10	12.2	149.6	113.3
1b	LDPE	80	20	11.2	123.4	135.6
B	PP	100	0	33.5	285.6	553.8
2a	PP	90	10	28.7	47.3	700.8
2b	PP	70	30	23.0	43.5	829.8
C	PLA	100	0	70.9	9.1	906.9
3a	PLA	90	10	66.4	7.5	1117.3
3b	PLA	70	30	50.2	5.4	1032.9

【 0 0 6 7 】

実 施 例 は、基 準 ポ リ マ ー (L D P E、P P ま た は P L A) 単 独 よ り も 増 大 し た 引 張 弾 性 率 を 示 す。

【 0 0 6 8 】

比 較 例 D

K u r a r a y A m e r i c a I n c . , H o u s t o n , T e x a s か ら 入 手 可 能 な E L V A N O L (登 録 商 標) 8 0 - 8、ポ リ ビ ニ ル ア ル コ ー ル (P V O H) を そ の ま ま で 使 用 し た。引 張 テ ス ト ス ト リ ッ プ を 調 製 し、試 験 し た。表 2 に 引 張 特 性 を 列 挙 す る。

【 0 0 6 9 】

実施例 4 a ~ 4 c

E L V A N O L (登録商標) 8 0 - 8 を脱イオン (D . I .) 水中に溶解させて、その混合液を透明な溶液を得るまで磁気攪拌棒を用いて攪拌しながら、9 0 に昇温して、溶液系ポリマーブレンド組成物を作製した。I K A 社製のローター/ステーター (1 2 0 0 0 r p m 、 2 分) を用いて、グルカンウェットケーキ (1 0 4 で一晩乾燥させて測定した際に水中で 4 2 重量 %) を 9 重量 % まで再分散させた。E L V A N O L (登録商標) P V O H 溶液とグルカンスラリー (9 重量 %) を組み合わせて、F l a c k T e c I n c . , L a n d r u m , S o u t h C a r o l i n a から入手可能な S P E E D M I X E R (商標) D A C 1 5 0 ミキサーを用いて、3 分間、3 5 0 0 r p m で混合した。ポリアルファ 1 , 3 - グルカンの含有量が次第に多くなるように、3 種の異なるポリマーブレンド組成物 (4 a 、 4 b および 4 c) を作製した。次に、5 0 ミル (1 2 7 0 マイクロメートル) のブレードの隙間 (P a u l N . G a r d n e r C o m p a n y , I N C . , P . G . & T . C o . # 2) を用いて、H e w l e t t P a c k a r d 製のプレミアムインクジェット透明フィルム上に、分散液をフィルム状に流延した。分散液から室温で水を留去させた。フィルムが乾燥すると、フィルムは流延基材から剥がれた。次に、J D C P r e c i s i o n サンプルカッターを用いて、自立フィルムから引張試験片を切り出し、6 5 % の相対湿度で一晩コンディショニングした。次に、A S T M D 8 8 2 に準拠して、I n s t r o n モデル 1 1 2 3 で引張試験片を試験した。表 2 に引張特性を列挙する。

【 0 0 7 0 】

【表 2】

表 2

実施例	ポリマー	ポリマー (%)	グルカン (%)	引張 (MPa)	伸び (%)	弾性率 (MPa)
D	PVOH	100.0	0.0	24.7	95.5	892.2
4a	PVOH	95.8	4.2	38.4	87.6	1919.7
4b	PVOH	78.3	21.7	40.5	10.3	2339.6
4c	PVOH	52.5	47.5	32.6	1.1	3362.2

【 0 0 7 1 】

実施例は、基準ポリマー (P V O H) 単独よりも増大した引張強さおよび引張弾性率を示す。

【 0 0 7 2 】

実施例 4 d および 4 e

実施例 4 a ~ 4 c と同様の方法で、実施例 4 d および 4 e を行った。E L V A N O L (登録商標) 7 0 - 6 2 P V O H を対照 E として使用し、異なる量のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンを用いて、7 . 7 および 3 5 . 8 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンを有するポリマーブレンド組成物を調製した。M y l a r 4 8 G A L B T に薄い被膜 (対照試料には 0 . 6 7 ミル (1 7 . 0 マイクロメートル) 、実施例 4 d には 0 . 6 2 ミル (1 5 . 7 マイクロメートル)) を塗布した。実施例 4 e は、M y l a r 基材 (2 ミル厚) から容易に剥がれることがあるため、自立フィルムとして測定し、一方比較例 E と実施例 4 d は、支持基材上で測定した。報告する厚さは、被膜の厚さを指す (被膜の厚さに M y l a r の厚さを加えた全体の厚さではない)。M y l a r は、十分な酸素バリア性を伴わないため、全体のバリア性への M y l a r の影響を無視した。2 3 、 5 0 % の相対湿度で測定する酸素透過率に関して比較例 E ならびに実施例 4 d および 4 e を試験し、そのデータを表 3 に列挙した。

【 0 0 7 3 】

【表 3】

表 3
溶液系ポリマーブレンドの酸素透過率(OTR)

実施例	ポリマー	ポリマー (%)	グルカン (%)	OTR (cc/m ² /日)
E	PVOH	100	0	0.092
4d	PVOH	92.3	7.7	0.197
4e	PVOH	64.2	35.8	0.027

10

【0074】

実施例は、多くの包装体用途で必要とされる特性である低い酸素透過率を示す。グルカンポリマーの高添加（PVOHに対して35.8重量%）の場合でさえも、低いOTR（参照PVOHポリマーより低い）を可能にする。

【0075】

実施例 5 a ~ 5 c

TapiocaデンプンとグリセロールとをD.I.水に溶解させて（250グラムの水、10グラムのデンプン、2.5グラムのグリセロール）、その混合液を90℃に昇温し、透明な溶液を得るまで、磁気攪拌棒で攪拌して、溶液系ポリマーブレンド組成物を作製した（比較例F）。500mgの乾燥したグルカン粉末（D50-20マイクロメートル（ μm ））を比較例Fの組成物に添加して、実施例5aを得た。デンプンが依然としてそのスラリー（溶解されていない）相である間、グルカン粉末を添加した。グルカン粉末をゆっくり添加して、グルカン粉末塊の形成を回避し、デンプンが溶解するまで全ての系を昇温させた。系のせん断粘度が増大するに伴い、デンプンの溶解が目立ち易くなった（実施例5a）。実施例5bを実施例5aと同様に行った。しかし、グルカン源は、IKA社製のローター/ステーター（12000rpm、2分）を用いて、10重量%まで再分散したグルカンウェットケーキの分散液10重量%（104℃で一晩乾燥させて測定した際に42重量%）であった。5グラムの10重量%分散液を比較例Eと同じ組成物中に添加し、その間デンプンは依然としてそのスラリー相にあり、粘着性溶液を得るまで昇温した。15グラムの10重量%グルカン分散液を使用した違いはあるが、実施例5bと同様の溶液作製プロセスを用いて、実施例5cを得た。使い捨てのポリスチレンのペトリ皿（100×15mm）にペトリ皿が一杯になるまで、このように得た溶液を流延した。次に、室温で溶液から水を留去させた。フィルムが乾燥すると、フィルムは流延基材から剥がれた。次に、JDC Precisionサンプルカッターを用いて、自立フィルムから引張試験片を切り出し、65%の相対湿度で一晩コンディショニングした。次に、ASTM D882に準拠して、Instronモデル1123で引張試験片を試験した。表2に引張特性を列挙する。

20

30

【0076】

【表 4】

表 4

溶液系ポリマーブレンド組成物の引張特性

実施例	ポリマー	ポリマー (%)	グルカン (%)	引張 (MPa)	伸び (%)	弾性率 (MPa)
F	デンプン	100.0	0.0	5.2	60	165
5a	デンプン	95	5	8.1	6.8	336
5b	デンプン	95	5	20.0	3.3	910
5c	デンプン	85	15	18.5	2.9	1010

【0077】

実施例は、アルファ - 1 , 3 - グルカンの添加により、デンプンフィルムの引張強さと引張弾性率との両方を増大できることを示す。これは、強度だけでなく生物分解性も望まれる熱可塑性デンプンゴミ袋等の用途において、特に魅力的である。実際、グルカンは、デンプンの機械的性能を増大できる。また、グルカンは多糖（デンプンおよびセルロースに非常に類似している）であるため、グルカンも生物分解性である。

【0078】

実施例 6 a ~ 6 d および 7 a ~ 7 d

PVOH (ELVANOL (登録商標) 90 - 50) に対してアルファ - 1 , 3 - グルカンを 5 %、10 %、20 %、35 重量% 装填したポリマーブレンド組成物を生成し、実施例 6 a、6 b、6 c および 6 d をそれぞれ得た。40 重量% のウェットケーキ (40 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカン / 60 % の水) を用いて、ポリアルファ - 1 , 3 - グルカンの分散液を個々に調製した。最初に、100 ミリリットルの水を収容する容器に 0.5 グラム (ウェットケーキ 1.25 g)、1.0 グラム (ウェットケーキ 2.5 g)、2.0 グラム (ウェットケーキ 5 g) および 3.5 グラム (ウェットケーキ 8.75 g) のグルカンをそれぞれ添加して、水中でのグルカンの分散液を生成した。振幅 60 % およびプローブ先端の直径 13 mm で、VIBRA CELL (商標) 超音波処理装置 (Sonics & Materials, Inc., Newtown, Connecticut から入手可能) を用いて、各分散液を 6 時間 (hrs.) 超音波処理した。分散液を攪拌しないで一晩休ませた。幾つかの場合では、水中でのグルカンの量に応じて、グルカンの懸濁液が沈降し、容器の上面に水のクリア層を残しているのがわかった。この水クリア層をデカントして、残部を 4 時間再び超音波処理して攪拌した。9.5、9.0、8.0 および 6.5 グラムの ELVANOL (登録商標) 90 - 50 PVOH 溶液を個々に 50 ml の水に 90 で 2 時間溶解させた。次に、ELVANOL (登録商標) 90 - 50 PVOH 溶液とグルカン分散液とを混合した。0.5 グラムのグルカン分散液を 9.5 グラムの PVOH 溶液と混合し；1.0 グラムのグルカン分散液を 9.0 グラムの PVOH 溶液と混合し；2.0 グラムのグルカン分散液を 8.0 グラムの PVOH 溶液と混合し；および 3.5 グラムのグルカン分散液を 6.5 グラムの PVOH 溶液と混合した。混合液を 500 ~ 600 rpm で一晩攪拌した後、1 ~ 2 時間プローブソニフィケーションをした。5 重量%、10 重量% および 20 重量% のグルカン混合液を流延する前に、混合液の粘性を増大させるために、60 での攪拌条件下で、混合液からの水を 70 ml まで低減させた。しかし、35 重量% の混合液に関しては、流延する前および被膜する前に混合液から全く水を除去しなかった。ELVANOL (登録商標) 90 - 50 PVOH のフィルムを個々に流延して、比較例 G を得た。

【0079】

厚さ 1 ミリメートル (mm) の接着テープを 150 mm x 100 mm 寸法のガラスプレートの四隅に重ねた。上記で生成した溶液をガラスプレートの上に注ぎ、ガラス棒を用い

10

20

30

40

50

て溶液をガラスに均質に広げた。被膜した溶液を40℃で一晩乾燥させた後、60℃で8～12時間乾燥させた。乾燥後、ガラス表面からフィルムを取り外した。フィルムは、厚さ77～90マイクロメートルを有することがわかった。

【0080】

コロナ処理したポリエチレン(PE)上へのELVANOL(登録商標)PVOH/グルカンの被膜プロセス：厚さ約45μmのコロナ処理したPEを、100mm×50mmの大きさに切断して、ガラスに重ねた後、コロナシートで覆われたガラスに4辺で厚さ1mmの接着テープを重ねて固定した。次に、上記で生成した溶液をコロナ処理したPE上に注ぎ、均質な層を形成するようにガラス棒で広げた。被膜を最初に40℃で一晩乾燥させた後、60℃で8～12時間乾燥させ、実施例7a、7b、7cおよび7dを得た。コロナ処理PEの上のELVANOL(登録商標)/グルカンCD複合材の被膜厚は、約21μmであった。同様に、コロナ処理したPE上にELVANOL(登録商標)90-50PVOHを同じ方法で被膜して、比較例Hを得た。

10

【0081】

フィルムおよび被膜した試料を切断し、分散液の酸素バリア試験、クリーブ試験、動的粘弾性分析、UV分光法およびSEMに使用した。

【0082】

次に、ASTM F1927-07に準拠して、23℃、50%および90%の相対湿度で、酸素透過度および酸素透過率に関してフィルムを試験した。酸素透過度および透過のデータをcc-ミル/m²/日の単位で示す。酸素透過は、フィルム厚で変わることがあるため、フィルム/被膜の厚さの変動により、酸素透過データを測定した。各試験において、バリア用に使用した複合フィルムのサイズは、5×50センチメートル(cm)であった。表5に要約するデータは、2回の実験の平均である。

20

【0083】

【表5】

表5

実施例	50%RHでの酸素透過	90%RHでの透過	50%RHでの酸素透過	90%RHでの透過
G	3.83	未測定	1.07	未測定
6b	2.09	4.24	0.69	1.40
6d	1.64	2.71	0.74	1.23
H	4.23	8.98	2.16	4.56
7b	1.65	2.95	0.65	1.18
7d	0.89	1.05	0.33	0.39

30

【0084】

140℃、印加応力レベル5MPaでの引張モードを伴うDMA Q800測定器(TA Instruments, New Castle, DEから入手可能)を用いて、実施例6b、6cおよび6dをクリーブに関して試験した。ナノコンジットフィルムの短形の試料を、5MPaクリーブ応力に140℃で20分間施した後、その試料を30分間緩和した。

40

【0085】

400および650ナノメートル(nm)で、Perkin-Elmer, Waltham, Massachusettsから入手可能なLAMBDA(登録商標)35UV/Vis分光光度計を用いて、光透過率に関して実施例6bおよび6cを解析した。データを表6に要約する。

【0086】

50

【表 6】

表 6

試料	クリープ (ひずみ%), 140℃で 20 分間, 5MPa	クリープ (ひずみ%), 回収後	% 光 透過率, 400 nm	% 光 透過率, 650 nm
G	194	138	92.8	94.3
6b	43	29	90.8	92.4
6c	19	10	90.2	91.6
6d	6	3	88.0	90.3

10

【 0 0 8 7 】

目視で評価すると、PVOH/グルカンフィルムは、濁りをおびているが、表面と接触する際に、フィルムは視覚的な透明性を有した。

【 0 0 8 8 】

実施例 8 a ~ 8 k および 9 a ~ 9 c

ポリプロピレン/グルカンおよびポリ乳酸/グルカンの熔融ブレンド組成物を調製した。ポリプロピレンおよびポリ乳酸は、表 7 に示す以下の特性を有した。

【 0 0 8 9 】

20

【表 7】

表 7

特性	ポリプロピレン	ポリ乳酸
メルトフローインデックス(ISO 1133, 190℃/2.16kg)	45g/10 分	40 g/10 分
引張弾性率(ISO 527, 1 mm/分)	3540 MPa	1510 MPa
曲げ弾性率(ISO 527, 50 mm/分)	67 MPa	28 MPa
結合モジュラス(ISO 178, 2 mm/分)	1419 MPa	3430 MPa
荷重たわみ 温度(ISO 75/A)	60℃	54℃
ノッチ付きシャルピー衝撃 強度(ISO 179, 1eA)	1.9 kJ/m ²	1.6 kJ/m ²
ノッチなしシャルピー衝撃 強度(ISO 179, 1eU)	107 kJ/m ²	17 kJ/m ²

30

40

【 0 0 9 0 】

Krauss Maffei, Hanover, Germany から入手可能な Berstorff ZE34 Basic 単軸押出機を用いて、表 8 における材料の混合物を熔融ブレンドした。その押出機は、8つの加熱ゾーンを利用する。これらの実施例に関して、各場合においてゾーン 1 は、50 であり、熔融ゾーン 2 および 3 を同じ温度に設定し、混合ゾーン 4、5、6、7 および 8 を全て表 9 に基づき同じ温度に設定した。ポリアルファ-1, 3-グルカン、ポリマーおよび添加剤を組み合わせ、混合物を押出機のゾーン 1 に導入する前に、十分に混合した。表 9 において、PP は、ポリプロピレンを意味し、PLA は、ポリ乳酸を意味する。添加剤 # 1 は、FUSABOND (登録商標) P35

50

3 エチレンコポリマーを意味し、添加剤 # 2 は、FUSABOND (登録商標) N525 エチレンコポリマーであり、添加剤 # 3 は、ELVALOY (登録商標) 4170 エラストマーのターポリマーである。各添加剤は、E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DE から入手可能である。重量百分率は、ポリマー、ポリアルファ - 1, 3 - グルカンおよび添加剤の総重量を基準とする。

【0091】

【表8】

表8

実施例	温度, ℃ (ゾーン 2-3/4-8)	ポリマー, wt%	ポリアルファ-1,3- グルカン (wt%)	添加剤#, wt%
J	200/180	PP, 100	無	無
8a	200/180	PP, 67	30	#1, 3
8b	200/180	PP, 65	30	#1, 5
8c	200/180	PP, 62	30	#1, 8
8d	220/200	PP, 62	30	#1, 8
8e	230/220	PP, 62	30	#1, 8
8f	230/220	PP, 67	30	#1, 3
8g	230/220	PP, 62	30	#2, 8
8h	240/230	PP, 62	30	#1, 8
8i	240/230	PP, 67	30	#1, 3
8j	240/230	PP, 42	50	#1, 8
8k	240/230	PP, 47	50	#1, 3
9a	220/200	PLA, 70	30	無
K	220/200	PLA, 100	0	0
9b	220/200	PLA, 68	30	#3, 2
9c	220/200	PLA, 60	30	#3, 10

【0092】

得られたポリマーブレンド組成物を 80 で 24 時間または 48 時間乾燥させた後、ISO 1133 に準拠してメルトフローインデックス (190、2.16 Kg)、DIN EN ISO 527-2 に準拠して引張弾性率および引張強さ、DIN EN ISO 178 に準拠して曲げ弾性率、DIN EN ISO 179-1/1eU および DIN EN ISO 179-1/1eA に準拠してシャルピー衝撃強度、および DIN EN ISO 75-2 に準拠して加熱たわみ温度について試験した。結果を表9に示す。

【0093】

【表 9】

表 9

実施例	MF (g/10分)	引張 弾性率 (GPa)	引張 強さ (MPa)	曲げ 弾性率 (MPa)	シャルピー 衝撃強度 (kJ/m ²) (ノッチなし)	シャルピー 衝撃強度 (kJ/m ²) (ノッチ付き)	加熱 たわみ 温度 (°C)
J	45.08	1.510	28.70	1.410	107.59	1.91	58.47
8a	24.99	1.830	27.90	1.780	38.15	0.93	67.20
8b	26.37	1.810	27.70	1.720	41.89	0.92	63.83
8c	27.79	1.780	27.70	1.710	31.44	0.88	63.27
8d	28.19	1.790	27.90	1.730	24.33	0.90	62.47
8e	31.96	1.680	27.70	1.620	50.00	0.95	64.30
8f	29.16	1.780	27.80	1.740	33.72	0.93	62.80
8g	6.00	1.290	15.50	1.290	48.27	2.22	54.77
8h	26.11	1.710	28.40	1.720	62.94	1.83	62.03
8i	20.17	1.810	28.60	1.830	60.20	1.76	62.43
8j	10.12	2.210	30.00	2.240	53.69	1.98	74.03
8k	7.16	2.440	30.60	2.460	49.47	1.96	75.90
K	39.05	3.540	67.30	3.430	17.27	1.62	54.10
9a	20.48	4.090	55.40	3.810	11.96	0.81	54.57
9b	18.16	4.080	55.40	3.750	10.77	0.79	54.58
9c	13.13	3.180	44.50	3.060	20.44	0.81	53.43

10

20

【0094】

実施例 10a ~ 10d

中和前に 330 グラム / 10 分のメルトフローインデックス、中和後に 1.2 グラム / 10 分のメルトフローインデックスを有し、81 重量パーセントのエチレンおよび 19 重量パーセントのメタクリル酸を含み、ならびにナトリウムカチオンで中和した酸基を約 60 重量パーセント有するエチレン / メタクリル酸コポリマーを生成した。

30

【0095】

中和したエチレンメタクリル酸コポリマーに対してアルファ - 1, 3 - グルカン を 10、20、30 および 40 重量% 装填したポリマーブレンド組成物を生成し、実施例 10a、10b、10c および 10d をそれぞれ得た。ポリマーを水中で溶解させて、中和したエチレン / メタクリル酸コポリマーの濃度約 20 重量% を有する溶液を生成し、重量百分率は、水と、中和したエチレン / メタクリル酸コポリマーとの合計量を基準とする。

【0096】

個々に、40 重量% のウェットケーキ (40% のポリアルファ - 1, 3 - グルカン / 60% の水) を用いて、ポリアルファ - 1, 3 - グルカンの分散液を調製した。各実施例に、100 ミリリットルの水を用いて、4 種の異なる溶液を調製した。実施例 10a には 5.575 グラム、実施例 10b には 12.5 グラム、実施例 10c には 21.25 グラム、および実施例 10d には 33.325 グラムのウェットケーキを用いた。各混合物を攪拌し、プローブソニケーション (プローブ先端の直径 13 ミリメートルで振幅 60%) を用いて、8 ~ 9 時間超音波処理した。次に、実施例 10a は、10% のポリアルファ - 1, 3 - グルカン / 90% の中和したエチレン / メタクリル酸コポリマーであり、実施例 10b は、20% のポリアルファ - 1, 3 - グルカン / 80% 中和したエチレン / メタクリル酸コポリマーであり、実施例 10c は、30% のポリアルファ - 1, 3 - グルカン / 7

40

50

0%の中和したエチレン/メタクリル酸コポリマーであり、および実施例10dは、40%のポリアルファ-1,3-グルカン/60%の中和したエチレン/メタクリル酸コポリマーであるように、中和したエチレン/メタクリル酸コポリマー溶液の一部を各ポリアルファ-1,3-グルカン分散液に添加した。重量百分率は、分散液中のポリマーの合計量を基準とする。混合後、分散液を一晩攪拌し、続いて30~60分間、超音波処理した。

【0097】

得られた分散液をガラスペトリ皿に流延し、70~90℃で20~60分間乾燥させた後、50℃で3~4日乾燥させた。次に、得られた固体ブレンドを400ミリバールの圧力、35~50℃で2日間さらに乾燥させた。次に、CARVER(商標)Press 4122(Carver, Inc., Wabash, Indianaから入手可能)において、実施例10a、10b、10cおよび10dを熱間プレスした。2枚のKAPTON(登録商標)ポリイミドシート(E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから入手可能)間で、135℃で各試料を圧着した。各試料を最初に圧力を全くかけないでシート間で1~2分間プレスした後、6~9メートルトンの圧力を1~2分と解放の5回の繰り返しを含む方式を続けた。最後に、各試料を9メートルトンの圧力で3分間圧着した。次に、試料をプレスから取り出し、室温まで冷却させ、ポリマーブレンド組成物のフィルムを得た。中和したエチレン/メタクリル酸コポリマーの試料を同様のやり方で調製し、対照試料を得た。

10

【0098】

次に、ポリマーブレンド組成物フィルムのそれぞれを、引張強さおよび引張弾性率(ASTM 882-02)、25℃および90℃での貯蔵弾性率、クリープおよび回収後のクリープについて試験した。室温で1キロニュートン(kN)のロードセルを有するINSTRON(登録商標)モデル5967引張試験機を、クロスヘッド速度50mm/分およびグリップ間の間隙50ミリメートルで用いて引張試験を実施した。薄膜引張モードにおいてTA Instrument製のDMA Q800動的機械分析装置を用いて、貯蔵弾性率を求めた。試料を25mm長、5mm幅、0.2mm厚の矩形の試料に切断した。昇温速度3℃/分で温度-140℃~120℃、周波数1Hzで20マイクロメートルの振幅に試料を供した。DMA Q800動的機械分析装置で、65℃、印加応力レベル1.0MPaでの引張モードにおいて、クリープ試験を実施した。25mm長、5mm幅、0.2mm厚の矩形の試料に1.0MPaのクリープ応力を20分間65℃で供した後、試料を30分間緩和した。実施例10a、10b、10c、10dおよび中和したエチレン/メタクリル酸コポリマーの同様に調製した試料に関する試験結果を表10に示す。

20

30

【0099】

【表 10】

表 10

	対照	10a	10b	10c	10d
引張 強さ (MPa)	16	19.6	22.6	23.2	26.4
引張 弾性率 (GPa)	0.4	1.0	1.4	1.7	1.9
25℃での 貯蔵弾性率 (MPa)	594	n/a	771	908	1260
90℃での 貯蔵弾性率 (MPa)	2.5	n/a	9.4	43	41
クリープ (ひずみ%) 1MP 65℃で 20 分間	229	114	47	9.8	9.5
クリープ (ひずみ%) 回収後	106	69	29	5.7	5.9
% 光 透過率, 400nm	93.6	n/a	72.88	48.11	47.48
% 光 透過率, 650 nm	94.8	n/a	92.0	90.6	89.0

10

20

30

【 0 1 0 0 】

表 10 における結果から、引張強さ、引張弾性率および貯蔵弾性率（25 および 90 での）の全てが、ポリアルファ - 1, 3 - グルカンの量の増大と共に増大することがわかる。

【 0 1 0 1 】

ポリアルファ - 1, 3 - グルカン # 2 の調製

その全体において参照により本明細書に援用されている米国特許第 9, 080, 195 号明細書に記載される g t f J 酵素製剤を用いて、ポリアルファ - 1, 3 - グルカンを調製した。

40

【 0 1 0 2 】

比較例 L

ZYTEL (登録商標) 151、ポリアミド (ナイロン 6, 12、E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE から入手可能) を 90、真空下で一晩乾燥させた。その後、乾燥したポリマーを二軸押出機 (30 mm の Cooperion 社製、9 ブロック) に 28.5 ポンド / 時 (pph) の割合で連続して供給し、混合した。パレル温度約 210、スクリー回転数 200 回転 / 分 (rpm) を用いて、連続プロセスにおいて押出成形を実施した。引張試験棒を調製して、ASTM 638 に従って試験した。

【 0 1 0 3 】

50

実施例 11 a ~ 11 d

ポリアルファ - 1 , 3 - グルカン # 2 を 1 . 5 p p h と、比較例 L に記載する Z Y T E L (登録商標) 1 5 1 ポリアミドを 2 8 . 5 p p h とを、二軸押出機 (3 0 m m の C o p e r i o n 社製、9 ブロック) に連続供給し混合して、ポリマーブレンド組成物を作製した。バレル温度約 2 1 0 、スクリュウ回転数 2 0 0 回転 / 分 (r p m) を用いる連続プロセスにおいて混合を実施した。得られたポリマーブレンド組成物は、5 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンであり、実施例 1 1 a と標識した。Z Y T E L (登録商標) 1 5 1 を押出機の後方に供給し、ポリアルファ - 1 , 3 グルカン # 2 を押出機の側方に供給した。3 p p h のポリアルファ - 1 , 3 - グルカン # 2 を 2 7 p p h の Z Y T E L (登録商標) 1 5 1 と共に、実施例 1 1 a に関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、1 0 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンであり、実施例 1 1 b と標識した。メイン後方フィーダを用いて Z Y T E L (登録商標) 1 5 1 ペレットを 2 4 . 3 p p h で、および運ぶのを補助する 2 次サイドフィーダを用いてポリアルファ - 1 , 3 グルカン # 2 を 2 . 7 p p h で押出機に供給した。6 p p h のポリアルファ - 1 , 3 - グルカン # 2 を 2 4 p p h の Z Y T E L (登録商標) 1 5 1 と共に、実施例 1 1 a に関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、2 0 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンであり、実施例 1 1 c と標識した。メイン後方フィーダを用いて Z Y T E L (登録商標) 1 5 1 ペレットを 2 1 . 6 p p h で、および運ぶのを補助する 2 次サイドフィーダを用いてポリアルファ - 1 , 3 グルカン # 2 を 2 . 4 p p h で押出機に供給した。9 p p h のポリアルファ - 1 , 3 - グルカン # 2 を 2 1 p p h の Z Y T E L (登録商標) 1 5 1 と共に、実施例 1 1 a に関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、3 0 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンであり、実施例 1 1 d と標識した。メイン後方フィーダを用いて Z Y T E L (登録商標) 1 5 1 ペレットを 1 8 . 9 p p h で、および運ぶのを補助する 2 次サイドフィーダを用いてポリアルファ - 1 , 3 グルカン # 2 を 2 . 1 p p h) で押出機に供給した。引張試験棒を調製して、A S T M 6 3 8 に従って試験した。

【 0 1 0 4 】

比較例 M

Z Y T E L (登録商標) 1 5 8 ポリアミド (ナイロン 6 , 1 2、E . I . d u P o n t d e N e m o u r s a n d C o . , W i l m i n g t o n , D E から入手可能) を 9 0 、真空下で一晩乾燥させた後、二軸押出機 (3 0 m m の C o p e r i o n 社製、9 ブロック) に 2 8 . 5 ポンド / 時 (p p h) の割合で連続して供給し、混合した。バレル温度約 2 1 0 、スクリュウ回転数 2 0 0 回転 / 分 (r p m) を用いて、連続プロセスにおいて押出成形を実施した。引張試験棒を調製して、A S T M 6 3 8 に従って試験した。試験結果を表 1 1 に見つけることができる。

【 0 1 0 5 】

実施例 1 2 a ~ 1 2 e

ポリアルファ - 1 , 3 - グルカン # 2 を 1 . 5 p p h と、比較例 M に記載する Z Y T E L (登録商標) 1 5 8 を 2 8 . 5 p p h とを、二軸押出機 (3 0 m m の C o p e r i o n 社製、9 ブロック) に連続供給し混合して、ポリマーブレンド組成物を作製した。バレル温度約 2 1 0 、スクリュウ回転数 2 0 0 回転 / 分 (r p m) を用いる連続プロセスにおいて混合を実施した。得られたポリマーブレンド組成物は、5 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンであり、実施例 1 2 a と標識した。Z Y T E L (登録商標) 1 5 8 を押出機の後方に供給し、ポリアルファ - 1 , 3 グルカンを押出機の側方に供給した。3 p p h のポリアルファ - 1 , 3 - グルカン # 2 を 2 7 p p h の Z Y T E L (登録商標) 1 5 8 と共に、実施例 1 2 a に関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、1 0 重量 % のポリアルファ - 1 , 3 - グルカンであり、実施例 1 2 b と標識した。メインサイドフィーダを用いて Z Y

10

20

30

40

50

TEL (登録商標) 158ペレットを24.3pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1, 3グルカン#2を2.7pphで押出機に供給した。6pphのポリアルファ-1, 3-グルカン#2を24pphのZYTEL (登録商標) 158と共に、実施例12aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、20重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンであり、実施例12cと標識した。メインサイドフィーダを用いてZYTEL (登録商標) 158ペレットを21.6pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1, 3グルカン#2を2.4pphで押出機に供給した。9pphのポリアルファ-1, 3-グルカン#2を21pphのZYTEL (登録商標) 158と共に、実施例12aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、30重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンであり、実施例12dと標識した。メインサイドフィーダを用いてZYTEL (登録商標) 158ペレットを18.9pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1, 3グルカン#2を2.1pphで押出機に供給した。6pphのポリアルファ-1, 3-グルカン#2を9pphのZYTEL (登録商標) 158と共に、実施例12aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、40重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンであり、実施例12eと標識した。メイン後方フィーダを用いてZYTEL (登録商標) 158ペレットを8.1pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1, 3グルカン#2を0.9pphで押出機に供給した。引張試験棒を調製して、ASTM638に従って試験した。試験結果を表11に見つけることができる。

【0106】

比較例N

ポリアミド/ナイロンブレンド、ELVAMIDE (登録商標) 8061ナイロンマルチポリマー樹脂 (E. I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DEから入手可能) を、90、真空下で一晩乾燥させた後、二軸押出機 (30mmのCoperton社製、9ブロック) に28.5ポンド/時 (pph) の割合で連続して供給し、混合した。バレル温度約180、スクリュウ回転数200回転/分 (rpm) を用いて、連続プロセスにおいて押出成形を実施した。引張試験棒を調製して、ASTM638に従って試験した。試験結果を表11に見つけることができる。

【0107】

実施例13a~13d

ポリアルファ-1, 3-グルカン#2を1.5pphと、比較例Nに記載するELVAMIDE (登録商標) 8061を28.5pphとを、二軸押出機 (30mmのCoperton社製、9ブロック) に連続供給し混合して、ポリマーブレンド組成物を作製した。バレル温度約180、スクリュウ回転数200回転/分 (rpm) を用いる連続プロセスにおいて混合を実施した。得られたポリマーブレンド組成物は、5重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンであり、実施例13aと標識した。ELVAMIDE (登録商標) 8061を押出機の後方に供給し、ポリアルファ-1, 3グルカン#2を押出機の側方に供給した。3pphのポリアルファ-1, 3-グルカン#2を27pphのELVAMIDE (登録商標) 8061と共に、実施例13aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、10重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンであり、実施例13bと標識した。メインサイドフィーダを用いてELVAMIDE (登録商標) 8061ペレットを24.3pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1, 3グルカン#2を2.7pphで押出機に供給した。6pphのポリアルファ-1, 3-グルカン#2を24pphのELVAMIDE (登録商標) 8061と共に、実施例13aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、20重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンであり

、実施例13cと標識した。メインサイドフィーダを用いてELVAMIDE（登録商標）8061ペレットを21.6pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1,3グルカン#2を2.4pphで押出機に供給した。9pphのポリアルファ-1,3-グルカン#2を21pphのELVAMIDE（登録商標）8061と共に、実施例13aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、30重量%のポリアルファ-1,3-グルカンであり、実施例13dと標識した。メインサイドフィーダを用いてELVAMIDE（登録商標）8061ペレットを18.9pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1,3グルカン#2を2.1pphで押出機に供給した。引張試験棒を調製して、ASTM638に従って成形した。試験結果を表11に見つけることができる。

10

【0108】

比較例O

熱可塑性エラストマー（HYTREL（登録商標）4069）（E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DEから入手可能）を、90、真空下で一晩乾燥させた後、二軸押出機（30mmのCoperion社製、9ブロック）に28.5ポンド/時（pph）の割合で連続して供給し、混合した。バレル温度約230、スクリュウ回転数200回転/分（rpm）を用いて、連続プロセスにおいて押出成形を実施した。引張試験棒を調製して、ASTM638に従って試験した。試験結果を表11に見つけることができる。

20

【0109】

実施例14a~14e

ポリアルファ-1,3-グルカン#2を1.5pphと、比較例Oに記載するHYTREL（登録商標）4069を28.5pphとを、二軸押出機（30mmのCoperion社製、9ブロック）に連続供給し混合して、ポリマーブレンド組成物を作製した。バレル温度約230、スクリュウ回転数200回転/分（rpm）を用いる連続プロセスにおいて混合を実施した。得られたポリマーブレンド組成物は、5重量%のポリアルファ-1,3-グルカンであり、実施例14aと標識した。HYTREL（登録商標）4069を押出機の後方に供給し、ポリアルファ-1,3グルカンを押出機の側方に供給した。3pphのポリアルファ-1,3-グルカン#2を27pphのHYTREL（登録商標）4069と共に、実施例13aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、10重量%のポリアルファ-1,3-グルカンであり、実施例14bと標識した。メインサイドフィーダを用いてHYTREL（登録商標）4069ペレットを24.3pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1,3グルカンを2.7pphで押出機に供給した。6pphのポリアルファ-1,3-グルカン#2を24pphのHYTREL（登録商標）4069と共に、実施例14aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、20重量%のポリアルファ-1,3-グルカンであり、実施例14cと標識した。メインサイドフィーダを用いてHYTREL（登録商標）4069ペレットを21.6pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1,3グルカンを2.4pphで押出機に供給した。9pphのポリアルファ-1,3-グルカン#2を21pphのHYTREL（登録商標）4069と共に、実施例14aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、30重量%のポリアルファ-1,3-グルカンであり、実施例14dと標識した。メインサイドフィーダを用いてHYTREL（登録商標）4069ペレットを18.9pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1,3グルカンを2.1pphで押出機に供給した。6pphのポリアルファ-1,3-グルカンを9pphのHYTREL（登録商標）4069と共に、実施例14aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得

30

40

50

られたポリマーブレンド配合組成物は、40重量%のポリアルファ-1,3-グルカンであり、実施例14eと標識した。メイン後方フィーダを用いてHYTREL(登録商標)4069ペレットを8.1pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1,3グルカンを0.9pphで押出機に供給した。引張試験棒を調製して、ASTM638に従って成形した。試験結果を表11に見つけることができる。

【0110】

比較例P

熱可塑性エラストマー(HYTREL(登録商標)5556)(E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DEから入手可能)を90、真空下で一晩乾燥させた後、二軸押出機(30mmのCoperion社製、9ブロック)に28.5ポンド/時(pph)の割合で連続して供給し、混合した。バレル温度約230、スクリュウ回転数200回転/分(rpm)を用いて、連続プロセスにおいて押出成形を実施した。引張試験棒を調製して、ASTM638に従って成形した。試験結果を表11に見つけることができる。

【0111】

実施例15a~15e

ポリアルファ-1,3-グルカン#2を1.5pphと、比較例Pに記載するHYTREL(登録商標)5556を28.5pphとを、二軸押出機(30mmのCoperion社製、9ブロック)に連続供給し混合して、ポリマーブレンド組成物を作製した。バレル温度約230、スクリュウ回転数200回転/分(rpm)を用いる連続プロセスにおいて混合を実施した。得られたポリマーブレンド組成物は、5重量%のポリアルファ-1,3-グルカンであり、実施例15aと標識した。HYTREL(登録商標)5556を押出機の後方に供給し、ポリアルファ-1,3グルカンを押出機の側方に供給した。3pphのポリアルファ-1,3-グルカン#2を27pphのHYTREL(登録商標)5556と共に、実施例15aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、10重量%のポリアルファ-1,3-グルカンであり、実施例15bと標識した。メインサイドフィーダを用いてHYTREL(登録商標)5556ペレットを24.3pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1,3グルカンを2.7pphで押出機に供給した。6pphのポリアルファ-1,3-グルカン#2を24pphのHYTREL(登録商標)5556と共に、実施例15aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、20重量%のポリアルファ-1,3-グルカンであり、実施例15cと標識した。メインサイドフィーダを用いてHYTREL(登録商標)5556ペレットを21.6pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1,3グルカンを2.4pphで押出機に供給した。9pphのポリアルファ-1,3-グルカン#2を21pphのHYTREL(登録商標)5556と共に、実施例15aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、30重量%のポリアルファ-1,3-グルカンであり、実施例15dと標識した。メインサイドフィーダを用いてHYTREL(登録商標)5556ペレットを18.9pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1,3グルカンを2.1pphで押出機に供給した。6pphのポリアルファ-1,3-グルカン#2を9pphのHYTREL(登録商標)5556と共に、実施例15aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、40重量%のポリアルファ-1,3-グルカンであり、実施例5eと標識した。メイン後方フィーダを用いてHYTREL(登録商標)5556ペレットを8.1pphで、および運ぶのを補助する2次サイドフィーダを用いてポリアルファ-1,3グルカンを0.9pphで押出機に供給した。引張試験棒を調製して、ASTM638に従って成形した。試験結果を表11に見つけることができる。

【0112】

比較例 Q

ポリエステルポリマー（SORONA（登録商標）K1171）（E. I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DEから入手可能）を90、真空下で一晩乾燥させた後、二軸押出機（18mmのCoperion社製、7ブロック）に15ポンド/時（pph）の割合で連続して供給し、混合した。バレル温度約235、スクリュウ回転数160回転/分（rpm）を用いて、連続プロセスにおいて押出成形を実施した。引張試験棒を調製して、ASTM638に従って成形した。試験結果を表11に見つけることができる。

【0113】

実施例16a~16d

ポリアルファ-1, 3-グルカン#2を1pphと、比較例Qに記載するSORONA（登録商標）K1171を19pphとを、二軸押出機（18mmのCoperion社製、7ブロック）に連続供給し混合して、ポリマーブレンド組成物を作製した。バレル温度約235、スクリュウ回転数160回転/分（rpm）を用いる連続プロセスにおいて混合を実施した。得られたポリマーブレンド組成物は、5重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンであり、実施例16aと標識した。SORONA（登録商標）K1171を押出機の後方に供給し、ポリアルファ-1, 3グルカンを押出機の側方に供給した。2pphのポリアルファ-1, 3-グルカン#2を18pphのSORONA（登録商標）K1171と共に、実施例16aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、10重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンであり、実施例16bと標識した。4pphのポリアルファ-1, 3-グルカン#2を16pphのSORONA（登録商標）K1171と共に、実施例16aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、20重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンであり、実施例16cと標識した。4.5pphのポリアルファ-1, 3-グルカン#2を10.5pphのSORONA（登録商標）K1171と共に、実施例16aに関するのと同様の条件を用いて供給して、別のポリマーブレンド組成物を作製した。得られたポリマーブレンド配合組成物は、30重量%のポリアルファ-1, 3-グルカンであり、実施例16dと標識した。引張試験棒を調製して、ASTM638に従って成形した。試験結果を表11に見つけることができる。

【0114】

10

20

30

【表 1 1】

表 11

実施例	ポリマー	ポリマー (%)	グルカン (%)	引張 (ksi)	伸び (%)	弾性率 (ksi)
比較例 L	ZYTEL® 151	100	0	5.861	28.31	373.183
11a		95	5	9.358	14.59	383.733
11b		90	10	6.843	2.05	409.105
11c		80	20	5.678	1.54	466.294
11d		70	30	5.905	1.43	476.878
M	ZYTEL® 158	100	0	4.19	45.73	375.61
12a		95	5	6.243	35.09	368.847
12b		90	10	8.415	6.27	418.794
12c		80	20	8.227	2.87	416.569
12d		70	30	7.463	2.093	446.106
12e	60	40	8.126	1.79	510.451	
				降伏時 応力 (ksi)	降伏時 伸び (%)	弾性率 (ksi)
比較例 N	ELVAMIDE ® 8061	100	0	5.829	5.56	185.813
13a		95	5	5.457	4.94	197.733
13b		90	10	6.605	4.87	217.093
13c		80	20	7.061	4.7	236.179
13d		70	30	8.226	4.58	277.185
比較例 O	HYTREL® 4069	100	0	1.092	72.629	4.474
14a		95	5	1.136	119.571	4.913
14b		90	10	1.116	99.945	5.969
14c		80	20	1.046	93.148	7.852
14d		70	30	1.008	73.176	11.486
14e	60	40	0.994	15.799	15.657	
比較例 P	HYTREL® 5556	100	0	2.28475	34.83675	21.55175
15a		95	5	2.2002	34.9604	27.5036
15b		90	10	2.207	33.041	30.799
15c		80	20	2.016	30.142	39.712

【 0 1 1 5 】

【表 1 2】

15d		70	30	1.822	18.308	56.152
15e		60	40	1.799	6.803	74.752
				引張 (ksi)	伸び (%)	弾性率 (ksi)
比較例 Q		100	0	8.575	15.42	436.349
16a	SORONA® K1171	95	5	4.183	1.05	417.073
16b		90	10	3.985	0.96	427.324
16c		80	20	4.148	0.92	468.077
16d		70	30	5.589	0.97	512.965

10

【0116】

比較例 R

Reliance Industries, India Ltd. から入手可能な RE POL (登録商標) H050MNポリプロピレンを真空オープン内70 で一晚乾燥させた後、水平に2本配置した反回転ローラーブレード (Brabender PLASTICORDER (登録商標) GmbH & Co. KG, Duisburg, Germany 製、ミキサー型50EHT) を有するバッチ式ミキサー内で、190、75rpmで10分間溶融処理した。溶融処理した試料を、Thermo Scientific HAAKE Mini Jet, Germany を用いて射出成形して、引張試験片を作製し、データは、ASTM 638 に従って試験されており、表13に要約する。

20

【0117】

実施例 17a ~ 17h

100ml の水中にポリアルファ - 1, 3 - グルカンウェットケーキ1gの濃度で、水中にポリアルファ - 1, 3 - グルカン40%と水60%を含む40重量%のウェットケーキを分散させて、凍結乾燥したグルカンを作製した。振幅60%およびプローブ先端の直径13mmで、VIBRA CELL (商標) 超音波処理装置 (Sonics & Materials, Inc., Newtown, Connecticut から入手可能) を用いて、分散液を7~9時間超音波処理した。次に、初期温度25、コンデンサー温度-110でSaccvac 110 4プロ凍結乾燥機を用いて分散液に凍結乾燥を施し、凍結乾燥したポリアルファ - 1, 3 - グルカンを得た。凍結乾燥したポリアルファ - 1, 3 - グルカンをさらなる処理の前に真空オープン内で一晚70 で保持した。

30

【0118】

ポリプロピレン、凍結乾燥したポリアルファ - 1, 3 - グルカンおよびFUSABOND (登録商標) P613無水マレイン酸グラフトのポリプロピレン (E. I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DE から入手可能) の溶融ブレンド混合物を、反回転ローラーブレード (Brabender Plasticorder (登録商標) GmbH & Co. KG, Duisburg, Germany ; ミキサー型50EHT) を有するバッチ式ミキサーを用いて、190 で10~15分間、75rpmで、表12の材料をブレンドして調製した。例えば、実施例17aを調製するために、1.0重量%のポリアルファ - 1, 3 - グルカン、36.97gのポリプロピレンおよび0.37gの凍結乾燥したポリアルファ - 1, 3 - グルカンを添加した。幾つかの組成物において、ポリプロピレンとポリアルファ - 1, 3 - グルカンとを溶融ブレンドする間に、FUSABOND (登録商標) P613、無水マレイン酸グラフトのポリプロピレンを添加した。例えば、最初にポリプロピレンを溶融した後にFUSABOND (登録商標) P613を添加し、その後、ポリアルファ - 1, 3 - グルカンを混入した。スクレーパを用いて、ブレンドを溶融状態でミキサーから取り出し、室温まで冷却させた

40

50

【 0 1 1 9 】

【 表 1 3 】

表 12

実施例	材料(wt%)			材料(グラム)		
	ポリプロピレン, wt%	ポリ アルファ- 1,3- グルカン (wt%)	FUSABOND® P613, wt%	ポリマー, (g)	ポリ アルファ- 1,3- グルカン (g)	FUSABOND® P613, (g)
R	PP, 100	0	0	37.35	0	0
17a	PP, 99	1	0	36.97	0.37	0
17b	PP, 97	3	0	36.18	1.11	0
17c	PP, 95	5	0	35.48	1.87	0
17d	PP, 80	20	0	29.88	7.47	0
17e	PP, 79	20	1	29.50	7.47	0.37
17f	PP, 58	40	2	21.66	14.94	0.75
17g	PP, 45	50	5	16.81	18.67	1.87
17h	PP, 35	60	5	13.07	22.41	1.87

【 0 1 2 0 】

Thermo Scientific HAAKEMiniJet, Germanyを用いて、溶融処理したブレンドを射出成形（射出成形条件：温度約190、成形温度75、射出圧力約750バール、および射出時間7秒）して、ドックボーン形状の試料にした。データは、ASTM638およびASTMD256に従って試験したものであり、データを表13に要約する。

【 0 1 2 1 】

【 表 1 4 】

表 13

実施例	引張 弾性率 (MPa)	引張 強さ(MPa)	降伏時引張 ひずみ(%)	ノッチ付き アイゾット衝撃 強度, kJ/m ²
R	1642	42.2	9.49	2.8
17a	1875	45.3	7.78	3.52
17b	1814	45.05	8.46	2.31
17c	1550	43.02	7.58	2.19
17d	2075	35.00	4.92	n/a
17e	2386	38.00	4.79	2.46
17f	2438	40	2.72	1.29
17g	2819	42	2.18	1.27
17h	3415	40.8	2.49	1.62

【 0 1 2 2 】

Thermo Scientific HAAKEMiniJet, Germanyを用いて、溶融処理したブレンドを射出成形（射出成形条件：温度約190、成形温度75、射出圧力約750バール、および射出時間7秒）して、ドックダン形状（dog-done shape）の試料にした。データは、ASTM638に従って試験したもの

であり、表13に要約する。凍結乾燥したポリアルファ-1,3-グルカンの添加により、ポリプロピレンの引張弾性率が増大したことを観察した。

【0123】

比較例S

Kurarayから得られるエチレンビニル-アルコールコポリマー(EVOH)(グレード:メルトフローインデックス1.7g/10分(ISO1133)を有するH171B)を80~90℃で、一晩真空オーブン内で乾燥させた後、水平に2本配置した反回転ローラーブレード(Brabender PLASTICORDER(登録商標) GmbH & Co. KG, Duisburg, Germany製、ミキサー型50EHT)を有するバッチ式ミキサー内で、190℃、75rpmで10分間溶融処理した。溶融処理した試料を、Carver(商標) Press(Model 4122, Carver Inc. USA)を用いて、熱間プレスして、薄膜を作製し、動的粘弾性分析(Model Q800, TA Instrument, USA)を用いて、貯蔵弾性率およびガラス転移温度を試験した。

10

【0124】

実施例18a~18c

100mlの水中にポリアルファ-1,3-グルカンウェットケーキ1gの濃度で、水中にポリアルファ-1,3-グルカン40%と水60%とを含む40重量%のウェットケーキを分散させて、凍結乾燥したグルカンを作製した。振幅60%およびプローブ先端の直径13mmで、VIBRA CELL(商標)超音波処理装置(Sonics & Materials, Inc., Newtown, Connecticutから入手可能)を用いて、分散液を7~9時間超音波処理した。次に、初期温度25℃、コンデンサー温度-110℃で、Saccvac110-4プロ凍結乾燥機を用いて分散液に凍結乾燥を施し、凍結乾燥したポリアルファ-1,3-グルカンを得た。凍結乾燥したポリアルファ-1,3-グルカンをさらなる処理の前に真空オーブン内で一晩80℃で保持した。

20

【0125】

表14に記載するエチレンビニル-アルコールコポリマーおよび凍結乾燥したポリアルファ-1,3-グルカンのポリマーブレンド組成物を、反回転ローラーブレード(Brabender Plasticorder(登録商標) GmbH & Co. KG, Duisburg, Germany、ミキサー型50EHT)を有するバッチ式ミキサーを用いて、190℃で10~15分間、75rpmで溶融処理した。例えば、複合材を調製するために、10.0重量%のポリアルファ-1,3-グルカン、40.54gのエチレンビニル-アルコールコポリマーおよび4.50gの凍結乾燥したポリアルファ-1,3-グルカンを添加した。溶融処理において、最初に、エチレンビニル-アルコールコポリマーを溶融した後、ポリアルファ-1,3-グルカンを添加した。スクレーパを用いて、ブレンドを溶融状態でミキサーから取り出し、室温まで冷却させた。試料を回収し、デシケーター内で1日保持した後、フィルムを作製するために試料を圧縮成形する前に、真空オーブン内で保持した。

30

【0126】

【表 15】

表 14

実施例	材料(wt%)		材料(グラム)	
	ポリマー, wt%	ポリアルファ-1,3- グルカン(wt%)	EVOH ポリマー, (g)	ポリアルファ-1,3- グルカン(g)
S	EVOH, 100	0	45.045	0
18a	EVOH, 90	10	40.54	4.50
18b	EVOH, 80	20	36.04	9.01
18c	EVOH, 70	35	29.28	15.77

10

【0127】

このように調製した溶融処理したブレンド（比較例 S および実施例 18a ~ 18c）を真空オープン内で、80 で一晩乾燥させた。最後にブレンドを、CARVER（商標）Press（Model 4122, Carver Inc. USA）内で、180 で約 5 ~ 6 分間、9 トンの圧力下で圧入した後、プレス機から取り出し、室温まで冷却した。このように得た圧縮成形フィルムを貯蔵弾性率およびガラス転移温度に関して、動的粘弾性分析（Model Q800, TA Instrument, USA）を用いて試験した。

20

【0128】

薄膜引張モードにおいて TA Instrument 製の DMA Q800 モデルを用いて動的機械分析（DMA）により、エチレンビニル - アルコールコポリマー / ポリアルファ - 1, 3 - グルカンブレンドの貯蔵弾性率（E'）およびガラス転移温度（Tg）を温度の関数として、求めた。周波数 1 Hz、昇温速度 3 / 分において温度約 0 ~ 200 で振幅 20 μm にフィルム（25 mm x 5 mm x 0.2 mm）を供した。結果を表 15 に要約する。ブレンド中のポリアルファ - 1, 3 - グルカンの重量 % 百分率の増大に伴い、貯蔵弾性率（E'）が増大することを観察した。

【0129】

DMA Q800 測定器（TA Instruments, USA）において引張モードを用い、120、印加応力レベル 3.0 MPa でブレンドのクリープ試験を実施した。ブレンドフィルムの短形試料（25 mm x 5 mm x 0.2 mm）を 3.0 MPa のクリープ応力に 20 分間、120 で供した後、試料を 30 分間緩和した。結果を表 15 に要約する。ブレンド中のポリアルファ - 1, 3 - グルカンの百分率が増大するに伴い、耐クリープ性も増大することを観察した。

30

【0130】

【表 16】

表 15

実施例	25℃での 貯蔵弾性率(E')	ガラス転移 温度,℃	クリープ(ひずみ%), 120℃で 20 分間 3MPa
R	2966	51	15.4
17a	3144	69	13.0
17b	3184	79	6.8
17c	3511	71	4.0

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 L	29/04	(2006.01)	C 0 8 L 29/04 B
C 0 8 L	3/00	(2006.01)	C 0 8 L 3/00
C 0 8 L	77/00	(2006.01)	C 0 8 L 77/00
C 0 8 L	67/00	(2006.01)	C 0 8 L 67/00

(72)発明者 サンディーブ・クマール
 インド国チャンディーガル160036 . セクター41エー . エイチ・ナンバー548 / 2

(72)発明者 ジェイミー・エル・ポーリン
 アメリカ合衆国デラウェア州19703 . クレーモント . ウィルソンアベニュー2308

審査官 松元 洋

(56)参考文献 国際公開第2014 / 201483 (WO , A 1)
 特表2014 - 534294 (JP , A)
 特開2008 - 075075 (JP , A)
 特開平04 - 122701 (JP , A)
 国際公開第2005 / 053765 (WO , A 1)
 特開平06 - 172584 (JP , A)
 国際公開第2006 / 036092 (WO , A 1)
 国際公開第2013 / 101854 (WO , A 1)
 国際公開第2013 / 177348 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
 J S T P l u s (J D r e a m I I I)